

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 3:

B 01 13/00

H 01 F 1/28

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



11

Offenlegungsschrift 30 27 012

21

Aktenzeichen:

P 30 27 012.3

22

Anmeldetag:

17. 7. 80

43

Offenlegungstag:

5. 2. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

20. 7. 79 Frankreich 7918842

54

Bezeichnung:

Ferrofluide und Verfahren zu ihrer Herstellung

71

Anmelder:

Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR),
Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine (Frankreich)

74

Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Fues, J.Fr., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;
Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H.-K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
5000 Köln und 6232 Bad Soden

72

Erfinder:

Massart, Rene, Cesson (Frankreich)

DE 30 27 012 A1

DE 30 27 012 A1

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln

Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden

Dr. J. F. Fues, Köln

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln

Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln

Dipl.-Ing. G. Selting, Köln

Dr. H.-K. Werner, Köln

AvK/Ax 16.7.80

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF
D-5000 KÖLN 1

Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR)
13, Rue Madelaine Michelis Neuilly sur Seine (Frankreich).

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Ferrofluide, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einer wäßrigen Lösung von Polyoxoanionen von Eisen(III) und wenigstens einem aus den Metallen der ersten Reihe der Übergangsmetalle ausgewählten Metall der Oxidationsstufe II mit assoziiertem Kation bestehen.
2. Ferrofluide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle der Oxidationsstufe II aus Eisen, Kobalt, Mangan, Kupfer und Nickel ausgewählt sind.
3. Ferrofluide nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das assoziierte Kation aus H^+ , $N(CH_3)_4^+$ und $N(C_2H_5)_4^+$ ausgewählt ist.
4. Ferrofluide nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxoanionen in Form von Körnern mit einem mittleren Durchmesser von etwa 10 nm und einem Molekulargewicht von etwa 10^6 bis 10^7 vorliegen.
5. Ferrofluide nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich eine Schulter zwischen etwa 450 und 500 nm aufweist.

030066/0787

6. Ferrofluide nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyoxoanionen von Fe(III)/Fe(II) enthalten und ein Absorptionsmaximum bei 1400 nm im Bereich des nahen Infrarot aufweisen.
7. Ferrofluide nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie dehydratisierbar sind und, falls erforderlich, leicht wieder in Lösung gebracht werden können.
8. Ferrofluide nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie das gleiche Röntgenpulverdiagramm wie Ferrite von zweiwertigen Metallen aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung von Ferrofluiden nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man grundsätzlich das Produkt der Auflösung von Salzen der betreffenden Metalle in Wasser zu einer Base in geeigneter Menge gibt und hierdurch ein Gel bildet, an diesem Gel gegebenenfalls nach seiner Abtrennung einen Kationenaustausch mit Hilfe einer wäßrigen Lösung eines geeigneten Kations vornimmt und das hierbei erhaltene Gel abtrennt und wieder in wäßrige Lösung bringt, wobei man gegebenenfalls den pH-Wert mit einer Base einstellt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Base, der man das Produkt der Auflösung der Salze der betreffenden Metalle in Wasser zusetzt, im Überschuß über die stöchiometrische Menge verwendet, die zur Bildung der Hydroxide der vorhandenen Metalle notwendig ist.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Base verwendet, deren Kation das assoziierte Kation darzustellen vermag, und hierdurch auf die Maßnahme der Abtrennung der Gele verzichtet.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das assoziierte Kation mit Hilfe einer Verbindung zuführt, die aus Säuren, insbesondere HCl,

HNO_3 oder CH_3COOH , oder Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxid ausgewählt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Base verwendet, die aus NaOH , NH_3 in wäßriger Lösung und Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxid ausgewählt ist.

14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die folgenden Quellen der Ausgangsmetalle verwendet:

für Fe(III) : Eisen(III)-alaun, Eisen(III)-chlorid oder Eisen(III)-nitrat;

für M(II) : Mohrsches Salz, Eisen(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat oder ein wasserlösliches Salz wenigstens eines Metalls der Oxidationsstufe II aus der ersten Reihe der Übergangsmetalle.

Ferrofluide und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft neue magnetische Fluide und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, insbesondere neue Ferrofluide und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Ferrofluide werden klassischerweise als stabile kolloidale Suspensionen von ferromagnetischen oder ferrimagnetischen Feststoffen definiert. Mit anderen Worten, sie sind in einem Magnetfeld stabile und dünnflüssige kolloidale Newtonsche Suspensionen von ferromagnetischen oder ferrimagnetischen, in einer Richtung orientierten Teilchen und dürfen somit nicht mit den in Magnetkupplungen verwendeten Flüssigkeiten verwechselt werden, die ausflocken und ihren flüssigen Charakter verlieren, sobald ein Magnetfeld an sie gelegt wird.

Es ist bereits ein anderer Typ von magnetischen Fluiden bekannt, die paramagnetische wäßrige Lösungen sind. Dies sind Lösungen, die paramagnetische Ionen, d.h. Ionen enthalten, deren Elektronenstruktur Einzelelektronen einschließt, und deren Paramagnetismus sich leicht aus Quantenzahlen, die diese Ionen charakterisieren, errechnen läßt.

Ein Magnetfeld übt jedoch auf ein Ferrofluid eine Kraft aus, die um zwei Größenordnungen höher ist als die Kraft, die das gleiche Magnetfeld auf eine solche paramagnetische Lösung ausübt.

Ferner erwiesen sich die Ferrofluide als besonders vorteilhaft, denn sie ermöglichen die Erzielung hoher Abstoßungskräfte mit einem schwachen Magnetfeld und somit einen mäßigen Energieverbrauch bis zu einem solchen Punkt, daß für gewisse Anwendungen Dauermagnete genügen.

Die ersten Ferrofluide wurden in den Laboratorien der NASA um 1963 durch Mahlen von Ferrit während mehrerer Wochen in Gegenwart von Kerosin und Ölsäure hergestellt (US-PS 3 215 572). Die Mahldauer muß jedoch extrem lang
5 sein, damit das feste Korn genügend klein ist (in der Praxis in der Größenordnung von 100×10^{-10} m), um die Stabilisierung der Suspension durch den Brownschen Effekt, d.h. durch thermische Molekularbewegung, zu ermöglichen. Dies entspricht Teilchen, von denen jedes aus einer
10 einzigen magnetischen Domäne und nur etwa 10^5 Atomen besteht. Durch die Ölsäure, die an der Oberfläche der Teilchen im organischen Medium insbesondere des Kerosins adsorbiert ist, werden Abstoßungskräfte in einem Maße von einigen Zehn Angström sichergestellt und in dieser Weise
15 die magnetische Flockung verhindert. Ein solches Verfahren ist jedoch sehr kostspielig.

Ein entscheidender Schritt für die Senkung dieser Kosten wurde 1975 von S.E. Khalafalla getan (Magnetic Fluids, Chemical Technology, Bd. 5, September 1975, S. 540-546),
20 der vorschlug, kolloidale Magnetitkörner durch Keimbildung und Wachstum aus Eisen(II) und Eisen(III) (in der Praxis Eisen(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid) unter geeigneten Bedingungen der Bewegung und Übersättigung zu bilden, um die Abmessung der gebildeten Kristalle zu begrenzen
25 (siehe auch IBM Technical Disclosure Bulletin, Bd. 19, Nr. 7, Dezember 1976, S. 2753-2759). Die Reaktion wird hierbei in Ammoniak, Kerosin und Ölsäure durchgeführt. Das Verfahren war übrigens bereits seinem Prinzip nach bei Physikern, die auf dem Gebiet des Magnetismus spezialisiert
30 waren, unter der Bezeichnung "Elmore-Verfahren" bekannt.

Außerdem stellte E. Papirer in Frankreich ein Präparat von Ferrofluiden auf der Grundlage von metallischem Kobalt in Suspension in Toluol her ("Préparation de suspensions de particules de cobalt finement divisées", C.R. Acad.
35 Sc. Paris, Bd. 285 (18.7.1977) Série C, 77-76).

Alle diese Verfahren hatten jedoch die Nachteile gemeinsam, daß sie kostspielige und verunreinigende organische Lösungsmittel und/oder zumindest für die eigentliche Herstellung der kolloidalen Suspensionen die Zugabe wenigstens eines oberflächenaktiven Mittels erforderten, das ebenfalls ein umweltverunreinigendes Material sein kann und die Kosten der Produkte, die es enthalten, erhöht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Ferrofluide ohne Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln und in Wasser hergestellt werden können. Ferner wurde gefunden, daß der Bereich der Ferrofluide, die in dieser Weise hergestellt werden können, sich nicht auf den Fall von Eisen (Fe(III)/Fe(II) beschränkt und auch andere Metalle an Stelle von Eisen(II) umfassen kann.

Gemäß einem ersten Merkmal ist die Erfindung auf neue Ferrofluide gerichtet, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie im wesentlichen aus einer wäßrigen Lösung von Polyoxoanionen von Fe(III) und wenigstens einem Metall bestehen, das die Oxidationsstufe II aufweist und aus den Metallen der ersten Reihe der Übergangsmetalle, insbesondere aus Fe(II), Co(II), Mn(II), Cu(II) und Ni(II), mit einem assoziierten Kation ausgewählt sind. Besonders bevorzugt als Metalle M(II) mit der Oxidationsstufe II werden Fe(II), Co(II) und Cu(II).

Die Löslichkeit des Ferrofluids in Wasser hängt vom pH-Wert, vom vorhandenen Metall bzw. von den vorhandenen Metallen M(II), vom Verhältnis Fe(III)/M(II) und von der Art des mit dem Polyoxoanion assoziierten Kations ab.

Das assoziierte Kation kann aus H^+ , $N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$ und anderen ausgewählt werden, da sie dem Polyoxoanion eine höhere Löslichkeit in Wasser verleihen als beispielsweise die Na^+ -, K^+ - und NH_4^+ -Kationen.

Wenn jedoch das assoziierte Kation H^+ ist (saures Medium), kann das Polyoxoanion mit dem assoziierten Kation als ein

Polykation angesehen werden, und die Stabilität der Lösungen hängt ebenfalls von den in Lösung vorhandenen Anionen ab. Beispielsweise führen Anionen wie NO_3^- , Cl^- und ClO_4^- zu guter Löslichkeit, während das Sulfation das Polykation praktisch quantitativ ausfällt.

Es liegt im Rahmen des Könnens des Fachmanns, durch Routineversuche den am besten geeigneten pH-Wert sowie das am besten geeignete assoziierte Kation für jeden besonderen Fall zu bestimmen.

Die neuen Ferrofluide gemäß der Erfindung können durch ihre folgenden physikalisch-chemischen Kennzahlen identifiziert werden:

Wie bereits erwähnt, stellen sie im wesentlichen eine wäßrige Lösung von Polyoxoanionen von Fe(III) und wenigstens einem aus der ersten Reihe der Übergangsmetalle ausgewählten Metall M(II) mit einem assoziierten Kation dar.

Die Polyoxoanionen bilden Körner mit einem mittleren Durchmesser in der Größenordnung von etwa 100 Å und einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 .

Ihr Absorptionsspektrum im sichtbaren Licht zeigt eine Schulter zwischen etwa 450 und 500 nm und ein Absorptionsmaximum bei 1400 nm für Fe(III)/Fe(II) im nahen Infrarotbereich.

Sie können nach Bedarf vollkommen dehydratisiert und ohne Schwierigkeit wieder in Lösung gebracht werden. Beispielsweise führt die Dehydratisierung bei 100°C zu einem Lack, der 1 Mol Wasser pro Mol Gesamteisen (im Falle von Fe(III)/Fe(II) somit einschließlich Fe(II) enthält. Dieser Lack kann unmittelbar wieder in wäßrige Lösung gebracht werden.

Das Röntgenpulverdiagramm ist mit dem der Ferrite von zweiwertigen Metallen identisch. Insbesondere ist im Falle des Ferrofluids Fe(III)/Fe(II) auch dann, wenn das Eisen

vollständig oxidiert ist, das Diagramm nicht das von γ - Fe_2O_3 , sondern bleibt das Diagramm von Magnetit. Die Messung der Größe der Radian bestätigt eine Abmessung von etwa 10 nm für die Polyoxoanionen.

- 5 Gemäß einem zweiten Merkmal umfaßt die Erfindung die Herstellung dieser Ferrofluide im wäßrigen Medium und ohne Zusatz eines oberflächenaktiven Mittels für ihre Herstellung nach einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man grundsätzlich das Produkt der Auflösung
- 10 von Salzen der in Frage kommenden Metalle in Wasser zu einer Base in geeigneter Menge gibt und hierdurch ein Gel bildet, an diesem Gel gegebenenfalls nach seiner Abtrennung einen Kationenaustausch mit Hilfe einer wäßrigen Lösung eines geeigneten Kations vornimmt und das hierbei erhaltene
- 15 Gel abtrennt und wieder in wäßrige Lösung bringt, wobei man gegebenenfalls den pH-Wert mit einer Base einstellt.

- In der Praxis stellt die Menge der Base, der das Produkt der Auflösung der Salze der in Frage kommenden Metalle in Wasser zugesetzt wird, einen Überschuß über die stöchiometrische Menge dar, die zur Bildung der Hydroxide der
- 20 vorhandenen Metalle notwendig ist. Je nach dem verwendeten Metall mit der Oxidationsstufe II kann Erhitzen zweckmäßig sein, um die Auflösung in der Base zu beschleunigen.

- Gemäß einer Variante dieses Verfahrens ist es möglich,
- 25 auf die Abtrennung der Gele zu verzichten, wenn eine Base verwendet wird, deren Kation das vorstehend genannte assoziierte Kation darzustellen vermag.

- Im allgemeinen sind die Quellen der Ausgangsmetalle Salze, die insbesondere aus den folgenden Salzen ausgewählt werden können:
- 30

Für Fe(III) : Eisen(III)-alaun, Eisen(III)-chlorid und Eisen(III)-nitrat.

Für M(II) : Mohrsches Salz, Eisen(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat und die wasserlöslichen Salze der

030066/0787

Metalle mit der Oxidationsstufe II aus der ersten Reihe der Übergangsmetalle.

Obwohl bei der Herstellung das Verhältnis zwischen Fe(III) und dem zweiwertigen Metall M(II) (gleichgültig, ob ein
5 oder mehrere Metalle (M(II) vorhanden sind) im Ferrofluid nicht entscheidend wichtig ist, wird ein Ferrofluid bevorzugt, das ein Ausgangsverhältnis Fe(III)/M(II) von etwa 2 aufweist.

Es ist ferner zu bemerken, daß das Verhältnis Fe(III)/M(II)
10 sich mit der Zeit durch die einfache Tatsache einer Oxidation an der Luft, insbesondere im Fall eines Ferrofluids des Typs Fe(III)/Fe(II), verändern kann. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Qualitäten des jeweiligen Endprodukts.

Als starke Base, die zuerst den Salzen zugesetzt wird, kommen alle geeigneten Basen, insbesondere NaOH oder auch
15 Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxid in Frage.

Im besonderen Fall von Ferrofluiden des Typs Fe(III)/Fe(II) kann in dieser Stufe auch NH₃ in wäßriger Lösung verwendet werden. Die Verbindung, die eingesetzt wird, um das assoziierte Kation zu liefern, kann aus den geeigneten Säuren,
20 insbesondere HCl, HNO₃ oder CH₃COOH, oder Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxid ausgewählt werden.

In jeder Stufe, in der es sich um die Gewinnung oder Isolierung eines Gels handelt, wird in üblicher Weise gearbeitet, d.h. durch Dekantieren über einem Magneten oder durch
25 Zentrifugieren gegebenenfalls nach einer Wäsche mit Wasser.

Die Ferrofluide gemäß der Erfindung weisen vom magnetischen Standpunkt ähnliche Eigenschaften wie die bisher bekannten Ferrofluide auf. Sie eignen sich somit für alle Zwecke, die
30 sich für diese Verbindungen ergeben haben, wobei bekannt ist, daß sie bei Einwirkung eines Magnetfeldes ein anisotropes Medium darstellen, für das die Richtung des Feldes eine bevorzugte Richtung ist. Zu diesen Anwendungen gehören beispielsweise die Levitation, die Herbeiführung

030066/0787

ORIGINAL INSPECTED

des Schwebeszustandes (auto-sustentation) und die Herstellung von Magnetschaltern (contacteurs) oder Drehübergängen (passages tournants).

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter
5 erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Herstellung von Fe(III)/Fe(II)-Ferrofluiden ausgehend von einem Anfangsverhältnis Fe(III)/Fe(II) von 2.

- 10 a) In ein 2 l-Becherglas werden 400 ml 0,75-molare Natriumhydroxidlösung gegeben und auf 100°C erhitzt. Diese Lösung wird bei 100°C gehalten und mit einem Magnetprüher unter Erhitzen kräftig gerührt, während
15 tropfenweise (in 5 Minuten) aus einem Dekantiergefäß eine Lösung eingeführt wird, die durch Mischen von 40 ml 1-molarem FeCl₃ + 10 ml FeCl₂ (2M) HCl (2M) gebildet worden ist.
- b) Das Gemisch wird 10 Minuten bei etwa 100°C gehalten und dann der Abkühlung auf Raumtemperatur überlassen.
- 20 c) Das gebildete Gel wird über einem Dauermagneten dekantiert. Die überstehende Lösung wird mit einer Pipette, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist, entfernt.
- d) Das in der Stufe (c) erhaltene Gel wird mit 200 ml
25 1-molarer Salpetersäure 10 Minuten mit dem Magnetprüher gerührt. Anschließend wird die Stufe (c) wiederholt.
- e) Die Stufe (d) wird zweimal wiederholt.
- f) Das Gel wird 5 Minuten mit 200 ml Wasser gerührt. Nach Zusatz von 200 ml 1-molarer Salpetersäure wird die
30 Stufe (c) wiederholt.
- g) Die Arbeitsstufe (f) wird noch dreimal wiederholt.

- h) Das Gel wird 1 Stunde bei 2000 U/M zentrifugiert und der Überstand entfernt.
- i) 3 g dieses Gels wird in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf ein Endvolumen von 10 ml aufgefüllt. Die quantitative Bestimmung von Gesamteisen und Eisen(II) mit Kaliumbichromat in Gegenwart von Diphenylaminsulfonat (gemäß Charlot, Les Méthodes de Chimie Analytique; Masson, 1966) ergab eine Konzentration an Gesamteisen von 1,36 M und ein Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 15.

5

Beispiel 2

10

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wird wiederholt, wobei jedoch an Stelle der Stufe (i) 3 g des Gels aus der Stufe (h) in einer 0,5-molaren wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid gelöst werden. Das Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis wurde dann durch Analyse mit 11 bestimmt.

Beispiel 3

15

Dieses Beispiel veranschaulicht die erfindungsgemäße Herstellung von Fe(III)/Fe(II)-Ferrofluiden ausgehend von einem Anfangsverhältnis Fe(III)/Fe(II) von 5.

20

Die Arbeitsschritte (a) bis (h) des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens werden wiederholt, wobei jedoch 4 ml FeCl_2 (2M) HCl (2M) an Stelle von 10 ml in der Arbeitsstufe (a) verwendet werden.

25

Das in der Stufe (h) erhaltene Gel war wasserlöslich. Die Analyse einer Lösung mit einem Gesamteisengehalt von 0,68 M ergab ein Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 20.

Beispiel 4

30

40 ml 1-molares FeCl_3 und 10 ml FeCl_2 (2M) HCl (2M) werden mit 200 ml Wasser gemischt. Das Gemisch wird bei Umgebungstemperatur kräftig gerührt, wobei 120 ml 2-molares Ammoniak schnell zugesetzt werden. Anschließend wird noch 5 Minuten gerührt.

Anschließend wurden die Arbeitsschritte (c) und folgende

(bis zur Stufe (i) einschließlich) des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens durchgeführt. Hierbei wurde ein wäßriges Ferrofluid erhalten, dessen Ladung nach der Analysenmethode der Stufe (i) von Beispiel 1 ermittelt wurde. Hierbei wurde ein Fe(III)/Fe(II) -Verhältnis in Lösung von 10 ermittelt. Die protometrische Bestimmung dieser Lösung mit Tetramethylammoniumhydroxid ergab ein H_3O^+ /Gesamteisen-Verhältnis von 0,07.

Das Molekulargewicht wurde durch Messung des scheinbaren Sedimentationskoeffizienten durch Ultrazentrifugierungsanalyse bei 8000 U/M bestimmt. Die Auswertung der Ergebnisse unter Verwendung des Modells eines kugelförmigen Teilchens ergab ein Molekulargewicht in der Größenordnung von 8×10^6 .

Die Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich wurden von 350 nm ab aufgenommen. Sie zeigten eine Schulter zwischen 450 und 500 nm. Ferner wurde im nahen Bereich des Infrarot ein Absorptionsmaximum bei 1400 nm festgestellt.

Beispiel 5

40 ml 1-molares Tetramethylammoniumhydroxid wurden auf ein Gemisch von 10 ml 1-molarem FeCl_3 und 4 ml $\text{FeSO}_4(0,5\text{M})$ $\text{H}_2\text{SO}_4(0,1\text{N})$ gegossen. Das Gemisch wurde bis zur Auflösung erhitzt, wobei direkt das gewünschte Ferrofluid erhalten wurde.

Beispiel 6

Dieses Beispiel veranschaulicht die erfindungsgemäße Herstellung von Fe(III)/Co(II) Ferrofluiden ausgehend von einem Anfangsverhältnis Eisen/Kobalt von 2.

Der Versuch wurde auf die unter (a) bis (h) in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch 80 ml 0,5-molares FeCl_3 und 40 ml 0,5-molares $\text{Co(NO}_3)_2$ verwendet wurde. Die quantitative Bestimmung des Kobalts mit Cer(IV) in Gegenwart von Orthophenanthrolin (gemäß Charlot "Les

Méthodes de Chimie Analytique"; Masson, 1966) in einer durch Auflösen des Gels in Wasser erhaltenen Lösung ergab ein Fe/Co-Verhältnis von 1,88. Die protometrische Bestimmung der gleichen Lösung mit Tetramethylammoniumhydroxid ergab ein H_3O^+ /Gesamteisen-Verhältnis von 0,33.

Ferner ergab die Auswertung einer Magnetisierungskurve, die mit diesem Eisen-Kobalt-Ferrofluid mit einer Konzentration von 0,6 M Fe(III) in wäßriger Lösung mit 0,3-molarem Tetramethylammoniumhydroxid aufgenommen wurde, die folgenden Kennzahlen:

Korndurchmesser	12,1 nm
Standardabweichung der Korngrößenverteilung (als Gauss'sche Verteilung angenommen)	7,1 nm
Sättigungsmagnetisierung des Fluids (1 Gauss = 1×10^{-4} Tesla)	66 Gauss/cm ³
Zahl der magnetischen Körner pro cm ³	$1,33 \times 10^{16}$

Beispiel 7

Dieses Beispiel veranschaulicht die erfindungsgemäße Herstellung von Fe(III)/Co(II)-Ferrofluiden ausgehend von einem Eisen/Kobalt-Anfangsverhältnis von 5.

Der Versuch wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt (Stufen (a) bis (c)), jedoch unter Verwendung von 100 ml 0,5-molarem $FeCl_3$ und 20 ml 0,5-molarem $Co(NO_3)_2$. Das bei Beendigung der Stufe (c) gebildete und isolierte Gel wurde anschließend 10 Minuten mit 200 ml 4-molarer Essigsäure gerührt. Dann wurden die Arbeitsstufen (c) und dann (h) durchgeführt. Das isolierte Gel wurde 10 Minuten mit 50 ml 1-molarer Salpetersäure gerührt.

Anschließend wurde erneut die Stufe (c) und dann die Stufe (h) durchgeführt.

Die quantitative Bestimmung der durch Auflösen des isolierten Gels in Wasser erhaltenen Lösung ergab ein Eisen/Kobalt-Verhältnis von 4,63 bei einer Konzentration (Eisen) von 0,2 M.

Beispiel 8

Dieses Beispiel veranschaulicht die erfindungsgemäße Herstellung von Fe(III)/Co(II)-Ferrofluiden ausgehend von einem Anfangsverhältnis Eisen/Kobalt von 1.

5. Der Versuch wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise (Stufen (a) bis (c)) durchgeführt, wobei jedoch 60 ml 0,5-molares FeCl_3 und 60 ml 0,5-molares $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ verwendet wurden. Das Gel wurde isoliert und 10 Minuten mit 200 ml 4-molarer Essigsäure gerührt. Anschließend wurden die
- 10 Arbeitsstufen (c) und dann (h) durchgeführt.

Die quantitative Bestimmung

- 1) der durch Auflösen des Gels in Wasser erhaltenen Lösung ergab ein Eisen/Kobalt-Verhältnis von 1,35 bei (Eisen) = 0,34 M und
- 15 2) der durch Auflösen des Gels in einer 1-molaren Tetramethylammoniumhydroxidlösung erhaltenen Lösung ergab ein Eisen/Kobalt-Verhältnis von 1,32 bei einer Konzentration (Eisen) von 0,6 M.

THIS PAGE BLANK (USPTO)